

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—173181

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月12日

C 09 K 9/02

7229—4H

G 03 C 1/733

8205—2H

// G 02 F 1/17

7370—2H

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 有機光互変性組成物

州01550サウスブリッジ・フ
ールド・ストリート17

⑯ 特 願 昭58—47807

⑰ 出 願 人 アメリカン・オブティカル・コ
ーポレーション

⑱ 出 願 昭58(1983)3月22日

優先権主張 ⑲ 1982年3月22日 ⑳ 米国(US)

アメリカ合衆国マサチューセツ
州01550サウスブリッジ・メカ
ニック・ストリート14

㉑ 360455

㉒ 発 明 者 ノリ・ワイ・シー・チュー

㉓ 代 理 人 弁理士 守谷一雄

アメリカ合衆国マサチューセツ

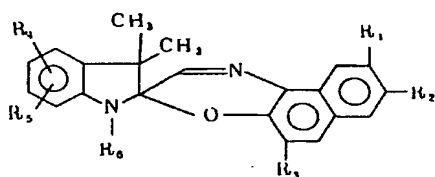
明 細 書

発明の名称

有機光互変性組成物

特許請求の範囲

1. 構造式



(式中 R_1 、 R_2 および R_3 のうちの1つは水素、ハロゲンまたは低級アルコキシであり、他は水素であり、 R_4 および R_5 は水素、低級アルキル、低級アルコキシまたはハロゲンであり、 R_6 は低級アルキルである)

を有する少くとも1種の光互変性化合物と、過酸化水素分解剤の類または励起状態消滅剤の類に属する紫外線安定剤とを含むことを特徴とする有機光互変性組成物。

2. 紫外線安定剤が一重項酸素消滅剤を含む特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 一重項酸素消滅剤が Ni^{2+} イオンと有機配位子との錯体からなる特許請求の範囲第2項記載の組成物。

4. Ni^{2+} 錯体が〔2, 2'-チオビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノラト)(ブチルアミン)〕ニッケルからなる特許請求の範囲第3項記載の組成物。

5. Ni^{2+} 錯体がニッケルビス〔O-エチル(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)〕ホスフェートからなる特許請求の範囲第3項記載の組成物。

6. Ni^{2+} 錯体がニッケルジブチルジチオカルバメートからなる特許請求の範囲第3項記載の組成物。

7. Ni^{2+} 錯体がビス〔2, 2'-チオビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノラト)〕ニッケルからなる特許請求の範囲第3項記載の組成物。

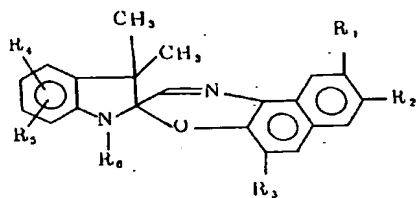
8. R_1 がメトキシであり、 R_4 、 R_5 および R_6 がメチルである特許請求の範囲第1項または第2項記載の組成物。

9. R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が水素であり、 R_5 がメトキシであり、 R_6 がメチルである特許請求の範囲第1項または第2項記載の組成物。

10. R_2 が臭素であり、 R_1 および R_3 が水素であり、 R_4 、 R_5 および R_6 がメチルである特許請求の範囲第1項または第2項記載の組成物。

11. (a) 透明プラスチックホスト、

(b) 構造式



(式中 R_1 、 R_2 および R_3 のうちの1つは水素、ハロゲンまたは低級アルコキシであり、他は水素であり、 R_4 および R_5 は水素、低級アルキ

12項記載の光互変性物品。

17. プラスチックホストがジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)である特許請求の範囲第11項または第12項記載の光互変性物品。

18. 光互変性化合物が1、3、3、4、5-ペンタメチル-9'-メトキシスピロ[インドリン-2、3'-(3H)-ナフト(2、1-b)(1、4)オキサジン]を含む特許請求の範囲第11項または第12項記載の光互変性物品。

19. 光互変性化合物が1、3、3、5、6-ペンタメチル-9'-メトキシスピロ[インドリン-2、3'-(3H)-ナフト(2、1-b)(1、4)オキサジン]を含む特許請求の範囲第11項または第12項記載の光互変性物品。

20. 光互変性化合物が1、3、3-トリメチル-5-メトキシスピロ[インドリン-2、3'-(3H)-ナフト(2、1-b)(1、4)オキサジン]を含む特許請求の範囲第11項または第12項記載の光互変性物品。

ル、低級アルコキシまたはハロゲンであり、 R_6 は低級アルキルである)

を有する少くとも1種の光互変性化合物、および

(c) 過酸化水素分解剤の類または励起状態消滅剤の類に属する紫外線安定剤

を含むことを特徴とする光互変性物品。

12. 紫外線安定剤が一重項酸素消滅剤を含む特許請求の範囲第11項記載の光互変性物品。

13. 一重項酸素消滅剤が Ni^{2+} イオンと有機配位子との錯体からなる特許請求の範囲第12項記載の光互変性物品。

14. プラスチックホストがセルロースアセテートブチレートである特許請求の範囲第11項または第12項記載の光互変性物品。

15. プラスチックホストがポリカーボネート樹脂である特許請求の範囲第11項または第12項記載の光互変性物品。

16. プラスチックホストがポリメチルメタクリレートである特許請求の範囲第11項または第

21. 光互変性化合物が1、3、3、5、6-ペンタメチル-8'-プロモースピロ[インドリン-2、3'-(3H)-ナフト(2、1-b)(1、4)オキサジン]を含む特許請求の範囲第11項または第12項記載の光互変性物品。

22. 光互変性化合物が1、3、3、4、5-ペンタメチル-8'-プロモースピロ[インドリン-2、3'-(3H)-ナフト(2、1-b)(1、4)オキサジン]を含む特許請求の範囲第11項または第12項記載の光互変性物品。

23. (a) ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)、

(b) 1、3、3、5、6-ペンタメチル-9'-メトキシスピロ[インドリン-2、3'-(3H)-ナフト(2、1-b)(1、4)オキサジン]および

(c) Ni^{2+} 系一重項酸素消滅剤を含む特許請求の範囲第11項記載の光互変性物品。

24. (a) ジエチレングリコールビス(アリルカーボ

ネート)、

(b) 1、3、3、4、5-ペンタメチル-9'-メトキシスピロ〔インドリン-2、3'-(3H)-ナフト(2、1-b)(1、4)オキサジン〕および

(c) Ni^{2+} 系-重項酸素消滅剤

を含む特許請求の範囲第11項記載の光互変性物品。

25. (a) ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)、

(b) 1、3、3-トリメチル-5-メトキシスピロ〔インドリン-2、3'-(3H)-ナフト(2、1-b)(1、4)オキサジン〕および

(c) Ni^{2+} 系-重項酸素消滅剤

を含む特許請求の範囲第11項記載の光互変性物品。

26. 物品がレンズである特許請求の範囲第11項、第12項、第23項、第24項および第25項のいずれか1項に記載の光互変性物品。

27. 物品が眼鏡である特許請求の範囲第11項、

第12項、第23項、第24項および第25項のいずれか1項に記載の光互変性物品。

発明の詳細な説明

本発明は光互変性組成物に係り、特にスピロ〔インドリン-2、3'-(3H)-ナフト(2、1-b)(1、4)オキサジン〕染料(以下SO染料と略称することがある)と特定の紫外線(UV)安定剤とを含む有機光互変性組成物に関する。

光により可逆的に変色する化合物は光互変性化合物と称せられる。これらの光互変性化合物は紫外光線や可視光線を照射されると、それらの透過率を変化させるが、次いで異なる波長の光線を照射された時または初期光源を取り除いた時に元の色の状態に戻る。

有機光互変性物質は50年以上も前から知られているが、広範な工業的又は商業的用途をかり得るに至っていない。その理由は主として光疲労と一般に言われている非可逆的分解現象によるものである。即ち光を繰り返し照射すると光互変性物質は光互変性を喪失してしまうのである。

光、熱または光と熱の両者が有機光互変性化合物の光分解の原因となると考えられており、多くの研究者は数多くの慣用抗酸化剤や紫外線吸収剤を添加することにより光互変性化合物の光疲労に対する耐性(耐光疲労性)を向上させることを試みた。例えば米国特許第3,212,898号明細書は光互変性ベンゾスピロピラン化合物の光互変性を良くするためにベンゾフェノンやベンゾトリアゾールの如き慣用紫外線吸収剤を使用することを教示している。同様に米国特許第3,666,352号明細書は、4200オングストローム単位以上の波長の光を透過するが、4200オングストローム単位未満の光を透過しない光互変性水銀チオカルバゾネート系レンズの光化学的分解に対する耐性を実質的に向上させるために該光互変性レンズ中に慣用紫外線吸収剤を添加することを教示している。

一群の有機光互変性化合物であるスピロ〔インドリン-2、3'-(3H)-ナフト(2、1-b)(1、4)オキサジン〕(SO)染料は良好な耐光疲労性を有することが知られている。この種

の光互変性化合物は米国特許第3,562,172号、同第3,578,602号および同第4,215,010号明細書に開示されている。この種の化合物から得られる光互変性物品またはレンズは、他の光互変性化合物から得られるものに比べて耐光疲労性に優れているが、光互変性物品の用途を拡大し、かつその耐用期間(寿命)を延ばすためには耐光疲労性を更に改良することが望まれていた。改良された耐光疲労性を有するSO染料は光互変性サングラス、眼鏡(optthalmic lens)、スキー用ゴーグル、窓用被覆材等を製造する際に特に有用であると考えられる。

SO染料の光分解の正確なメカニズムは未だ十分には解明されてはいない。ある情況証拠によれば酸素が光分解過程に関与するとされているが、従来からある抗酸化剤(いわゆるヒンダードフェノールおよびアミン)はSO染料の耐光疲労性を改良しない。また慣用紫外線安定剤である置換ベンゾフェノンやベンゾトリアゾールはSO染料の耐光疲労性を少しは改良するが、これらはSO染

料が紫外線を吸収する領域において紫外線を強く吸収することにより遮へい効果を生ずるので効果的に使用し得ない。すなわち紫外線を吸収するSO染料と混合することにより、これらの慣用紫外線安定剤はSO染料活性化のために有効な光強度を減少せしめる。更に慣用紫外線安定剤のあるものは或る条件下にSO染料を損傷せしめる。

本発明の目的は、その光発色能を損うことなく改良された耐光疲労性を有するSO染料含有有機光互変性組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、前記光互変性組成物を用いてサングラス、光学レンズ、スキー用ゴーグル、窓用被覆材等の光互変性物品を提供することにある。

一群の特定の紫外線安定剤がSO染料の光発色能に悪影響を与えることなく耐光疲労性を改良するという発見により上記従来技術の問題点は解消された。これらの特定の紫外線安定剤は過酸化剤分解剤又は助起状態消滅剤の類に属するものである。好ましい紫外線安定剤は一重項酸素消滅剤、

低級アルコキシまたはハロゲンであり、 R_4 は低級アルキルである)

を有するスピロ[インドリン-2, 3'-(3H)-ナフト(2, 1-b)(1, 4)オキサジン](SO)染料と特定の紫外線安定剤を含む。前記特定の紫外線安定剤は過酸化剤分解剤または助起状態消滅剤の類に属するものであり、好ましくは一重項酸素消滅剤である。

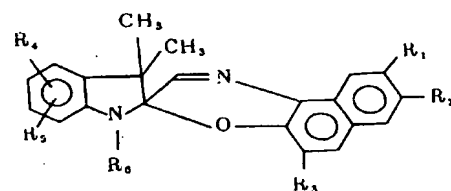
その溶解性にも依るが、0.1~約15重量%のSO染料と0.01~約5重量%の紫外線安定剤が、高められた耐光疲労性を有する光学的に透明なプラスチックフィルム中に加えられている。光学的に透明なマトリックスは0.0001~2インチの範囲の厚さを有するのが好ましい。

SO染料と紫外線安定剤は、後でフィルムまたはレンズに注型される光学的に透明な重合体または射出成型またはその他の方法でフィルムまたはレンズに成型される重合体とともに溶液中で混合されるが、紫外線安定剤を含有する予め重合されたフィルムまたはレンズを、アルコール、トルエ

ン、塩素化炭化水素の如き有機溶媒溶液中に溶解したSO染料を含む染料浴中に浸漬させても良い。紫外線安定剤をSO染料および光学的に透明な重合体と混合するその他の方法として、コーティング法およびラミネーティング法を用いてもよい。

本発明に用いられる紫外線安定剤として、 Ni^{2+} と有機配位子との錯体やコバルト(II)-トリブチルジチオカルバメート、鉄(II)-ジイソプロピルジチオカルバメートおよびコバルト(II)-ジイソプロピルジチオカルバメートが含まれる。

本発明の有機光互変性組成物は、式

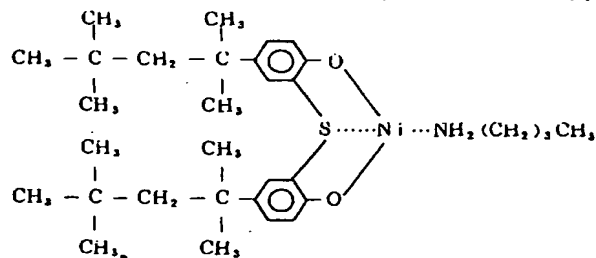


(式中 R_1 、 R_2 および H_3 のうちの1つは水素、ハロゲンまたは低級アルコキシであり、他は水素であり、 R_4 および R_5 は水素、低級アルキル、

ン、塩素化炭化水素の如き有機溶媒溶液中に溶解したSO染料を含む染料浴中に浸漬させても良い。紫外線安定剤をSO染料および光学的に透明な重合体と混合するその他の方法として、コーティング法およびラミネーティング法を用いてもよい。

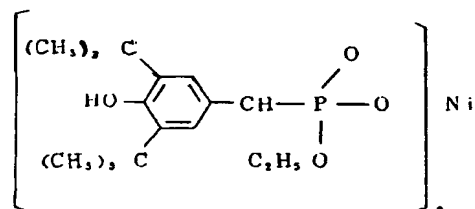
本発明に用いられる紫外線安定剤として、 Ni^{2+} と有機配位子との錯体やコバルト(II)-トリブチルジチオカルバメート、鉄(II)-ジイソプロピルジチオカルバメートおよびコバルト(II)-ジイソプロピルジチオカルバメートが含まれる。

好ましい紫外線安定剤は Ni^{2+} 錯体、特にアメリカンシアナミド社からシアソープ(Cyasorb) UV 1084 の商品名で市販されている式



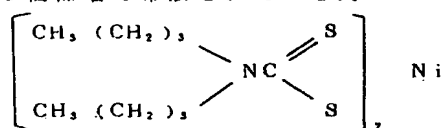
を有する〔 2、2'-チオビス〔 4-(1、1、3、3-テトラメチルブチル)フェノラト(ブチルアミン) 〕ニッケル、

チバガイギー社からイルガスタブ(Irgastab) 2002の商品名で市販されている式



を有するニッケル-ビス〔 O-エチル〔 3、5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシベンジル) 〕ホスフェート、

E. I. デュポン社からライレックス(Rylex) NHCの商品名で市販されている式



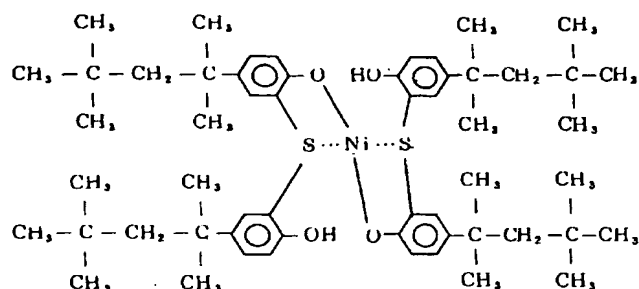
料中のスピロ〔インドリン-2、3'-(3H)-ナフト(2、1-b)(1、4)オキサジン〕の部分をも SO と略称すると、1、3、3、4、5-ペンタメチル-9'-メトキシ-SO、1、3、3、5、6-ペンタメチル-9'-メトキシ-SO、1、3、3-トリメチル-5'-メトキシ-SO、1、3、3-トリメチル-5-メトキシ-SO、1、3、3、4、5-ペンタメチル-8'-ブromo-SO および 1、3、3、5、6-ペンタメチル-8'-ブromo-SO である。

好ましい透明プラスチックホストはセルロースアセテートブチレート(CAB)、PPG社から市販のジエチレングリコールビスアリルカーボネートであるCR 39、GE社から市販の、ビスフェノールAとホスゲンの縮合によるポリカーボネート製品であるレキサン(Lexan)、ローマンアンドハース社から市販のポリメチルメタクリレートであるプレキシガラス(Plexiglas)である。

本発明を下記の非制限的実施例により更に説明する。

特開昭58-173181(5)

を有するニッケル-ジブチルジチオカルバメート、フエロコーポレーション社から UV-チエク (Chek) AM 101の商品名で市販されている式



を有するビス〔 2、2'-チオビス-4-(1、1、3、3-テトラメチルブチル)フェノラト 〕ニッケル、および

フエロコーポレーション社から UV-チエク AM 105、UV-チエク AM 126 および UV-チエク AM 205の商品名で市販されている他の Ni 錯体である。

本発明で用いられる好ましい SO 染料は、同染

例 1 (比較例)

100 ㎎の 1、3、3、4、5-ペンタメチル-9'-メトキシスピロ〔インドリン-2、3'-(3H)-ナフト(2、1-b)(1、4)オキサジン〕と 1、3、3、5、6-ペンタメチル-9'-メトキシスピロ〔インドリン-2、3'-(3H)-ナフト(2、1-b)(1、4)オキサジン〕A の異性体混合物と 50 ㎎の抗酸化剤を含有する塩化メチレン中の 10%セルロースアセテートブチレート(CAB)溶液 50 g を用いて一群の CAB フィルムを注型した。用いられた抗酸化剤は 2、4、6-トリターシャリーブチルフェノール、6-ターシャリーブチル-2、4-ジメチルフェノールおよび N-フェニル-p-フェニレンジアミンであつた。抗酸化剤を添加しない対照フィルムも注型により得た。

4 種の CAB フィルムを米国イリノイ州シカゴ市のアトラスエレクトリックデバイス社製造のフエードオメーターを用いて 20 時間周期の曝露試験に供した。5 回目の 20 時間周期の後に CAB

フィルムの光互変性を、これらを水銀ランプにより10分間紫外線照射することにより試験した。全てのCABフィルムはこれらが保有していた光互変性を喪失していた。

例2 (比較例)

抗酸化剤の代りに慣用紫外線吸収剤を用いた以外は例1に従つて一群のCABフィルムを作製して試験した。用いられた慣用紫外線吸収剤は2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(アメリカンシアナミド社からシアソープUV9の商品名で市販されているもの)、2、2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(アメリカンシアナミド社からシアソープUV24の商品名で市販されているもの)および2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフエニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社からチヌビンPの商品名で市販されているもの)であつた。

フエードオメーターで20時間周期で5回曝露した後、対照フィルムはその光互変性を全く喪失した。第1表から明らかなように慣用紫外線吸収

剤を配合した3種のCABフィルムの場合に100時間の曝露の後に残存する光発色能は、新規作製サンプルに比べて小さかつた。第1表は慣用紫外線吸収剤による遮へい効果によりフィルムの光発色能が低下することも示している。

第1表

化合物	フエードオメーター100時間 曝露後の残存光発色能 (%)	遮へい効果による 光発色能の低下率 (%)
シアソープUV9	18	8
" UV24	24	17
チヌビンP	16	25

例3

抗酸化剤の代りに紫外線安定剤である Ni^{2+} 錯体を用いた以外は例1に従つて一群のCABフィルムを作製して試験した。 Ni^{2+} 錯体の1つとして用いたライレックスNBCの量は通常の1重量%の代りに0.25重量%であつた。

フエードオメーターで20時間周期の曝露を5

回行なつた後、対照フィルムはその光互変性を全く失なつた。第II表から明らかなように、100時間の曝露後 Ni 錯体を配合したCABフィルムは新規作製サンプルと同様の良好な光互変性を依然として示した。特定の紫外線安定剤である Ni^{2+} 錯体を用いるとフィルムの光発色能の低下も無視できる程小さかつた。

第II表

化合物	フエードオメーター100時間 曝露後の残存光発色能 (%)	遮へい効果による 光発色能の低下率 (%)
シアソープUV1084	68	無視できる程小さい
イルガスタブ 2002	54	"
ライレックス NBC	47	"
UV-チェックAM-101	23	"
UV-チェックAM-105	33	"
UV-チェックAM-126	59	"
UV-チェックAM-205	63	"

例4

1、3、3、4、5-ペンタメチル-9'-メトキシ-80と1、3、3、5、6-ペンタメチル-9'-メトキシ-80の混合染料の代りに1、3、3-トリメチル-80染料を用いた以外は例3に従つて一群のCABフィルムを作製して試験した。

上例と同様に対照フィルムはフエードオメーターの曝露100時間以内にその光互変性を喪失した。第III表より明らかなように100時間曝露後 Ni^{2+} 錯体を配合したCABフィルムは新規作製フィルムと同様に良好な光互変性を依然として示した。

第III表

化合物	フエードオメーター100時間曝露後の 残存光発色能 (%)
シアソープUV1084	54
イルガスタブ 2002	34
ライレックス NBC	45
UV-チェックAM-101	42
UV-チェックAM-105	45

例 5

1、3、3、4、5-ペンタメチル-9'-メトキシ- SO と1、3、3、5、6-ペンタメチル-9'-メトキシ- SO の混合物の代りに1、3、3-トリメチル-5'-メトキシ- SO 染料を用い、また抗酸化剤の代りにシアゾーブ UV 1084 を用いた以外は例1に従つて一群の CAB フィルムを作製して試験した。フエードオメーターで20時間の周期の曝露を5回行なつた後、対照フィルムはその光互変性を全て喪失したが、シアゾーブ UV 1084 を配合したフィルムは良好な光互変性を依然として保持していた。

例 6

CAB フィルムの代りにロームアンドハース社のプレキシグラスフィルムを用い、フィルムをフエードオメーターの20時間の曝露周期に5回付する代りに4回付した以外は例3に従つて一群のフィルムを作製し、試験した。4周期後、対照フ

この溶液を厚さ1.25mmのCR-39板を圧型するのに用いた。上記UV-テック AM 105を配合しない対照フィルムも注型した。

UV-テック AM 105を配合したCR-39板およびUV-テック AM 105を配合しないCR-39板を1、3、3、4、5-ペンタメチル-9'-メトキシ- SO 染料と1、3、3、5、6-ペンタメチル-9'-メトキシ- SO 染料Aの異性体混合物を含有する染料浴中に浸漬し、板をフエードオメーター中で20時間周期の曝露試験に供した。8回目の20時間周期後、対照フィルムは78%の光発色能を喪失したが、UV-テック AM 105を配合した板はわずか47%の光発色能を喪失したにすぎなかつた。

以上本発明をその好ましい態様について説明してきたが、他の態様においても同様の効果が得られることは当業者が理解し得るところである。本発明に関する改変および改良はこれが当業者に自明であり、かつ本発明から逸脱しないものであれば本発明に包含されるものである。

特開昭58-173181(7)

フィルムはその光互変性を全て喪失したが、紫外線安定剤である Ni^{2+} 錯体を配合したフィルムは全て良好な光互変効果を示した。

例 7

CAB フィルムの代りにGE社のレキサフィルムを用い、また1、3、3、4、5-ペンタメチル-9'-メトキシ- SO と1、3、3、5、6-ペンタメチル-9'-メトキシ- SO の異性体混合物の代りに1、3、3-トリメチル- SO 染料を用い、さらにフィルムの20時間周期フエードオメーター曝露回数を5回の代りに8回にした以外は例3に従つて一群のフィルムを作製し試験した。対照フィルムはその光互変性を全て喪失したが、160時間後においてさえも紫外線安定剤であるNi錯体を配合したフィルムは良好な光互変効果を保持していた。

例 8

0.02gのUV-テック AM 105を20gのCH-39に溶解し、0.8gのジイソプロピルパーオキシカルボネート(触媒)を加えた。得られた

手続補正書 (自発)

昭和58年 8 月

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

特開昭 58-47807号

2. 発明の名称

有機光互変性組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
アメリカン・オプティカル・コーポレーション

4. 代理人 〒103

東京都中央区日本橋本町3-9-5 共同ビル(新本町通り)

電話 03(242)7281

(7758) 弁理士 守 谷 一



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

昭和58年3月31日

6. 補正の内容

明細書 第15頁 第11行の「ホスフエート」を
「ホスホネート」に訂正する。

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

58-047807

昭和58年3月22日出願の特許願

2. 発明の名称

有機光互変性組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

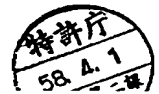
アメリカン・オプティカル・コーポレーション

4. 代理人 〒103

東京都中央区日本橋本町3-9-5 共同ビル (新本町通り)

電話 03 (242) 7281

(7758) 弁理士 守 谷



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書 第14頁 第8～9行の「鉄(III) - ジーイソプロピルジチオカルバメート」を『鉄(III) - トリス - ジーイソプロピルジチオカルバメート』に改める。
- (2) 同 第15頁 第2行の「フェノラト」を『フェノラト』に訂正する。
- (3) 同 第15頁 第6行に示された式中の「-CH-」を『-CH₂-』に改める。
- (4) 同 第17頁 第9行の「8'-プロモ- SO₂」である。」の後に『1, 3, 3'-トリメチル - SO₂も好ましく用いられる。 1, 3, 3, 4, 5-ペンタメチル-9'-メトキシ-SO₂と 1, 3, 3, 5, 6-ペンタメチル-9'-メトキシ-SO₂とを併用する場合には、前者を30～45%、後者を70～55%とするのが好ましい。』を加える。